








Method for electrolytical processing of used batteries.

Numéro du brevet: EP0620607
Date de publication: 1994-10-19
Inventeur: POINSIGNON CHRISTIANE JEANNE L (FR); TEDJAR FAROUK (FR)
Demandeur: INST NAT POLYTECH GRENOBLE (FR)
Classification:
- internationale **H01M6/52; H01M6/00;** (IPC1-7): H01M6/52
- européenne H01M6/52
Numéro de demande EP19940400740 19940406
Numéro(s) de priorité: FR19930004493 19930416

Également publié en tant que:

 FR2704098 (A1)
 EP0620607 (B1)

Documents cités:

 EP0409792
 GB1134575
 EP0150081
 GB1121468
 EP0268319
pour plus d'information
>>

Abrégé pour EP0620607

The invention relates to a process for the electrolytic treatment of spent batteries in order to recover the value-enhanceable elements. The process, in which the spent batteries are subjected to a mechanical treatment, to a magnetic sorting and to flotation, is characterised in that the dense inorganic sludges resulting from the flotation are subjected to a lixiviation (leaching) by sulphuric acid, the pH of the solution obtained after lixiviation is adjusted to a value of between 2.5 and 4 in order to precipitate and separate mercury sulphate and oxide, the solution obtained after removal of the mercury compounds is reacidified by addition of sulphuric acid and is then subjected to an electrolysis during which zinc is deposited on the cathode and manganese oxide forms at the anode.

Les données sont fournies par la banque de données **esp@cenet** - Worldwide



⑪ Numéro de publication : **0 620 607 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94400740.0**

⑤① Int. Cl.⁵ : **H01M 6/52**

㉔ Date de dépôt : **06.04.94**

③① Priorité : **16.04.93 FR 9304493**

④③ Date de publication de la demande :
19.10.94 Bulletin 94/42

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE DK GB IT NL

⑦① Demandeur : **INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
46, avenue Felix-Viallet
F-38031 Grenoble (FR)**

⑦② Inventeur : **Poinsignon, Christiane, Jeanne,
Lucienne
34 Avenue Jean-Perrot
F-38000 Grenoble (FR)
Inventeur : Tedjar, Farouk
3, rue Crépu
F-38000 Grenoble (FR)**

⑦④ Mandataire : **Sueur, Yvette et al
Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH,
78, Rue Carnot
F-95240 Corneilles-en-Parisis (FR)**

⑤④ **Procédé de traitement de piles usagées par électrolyse.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de traitement électrolytique de piles usagées pour la récupération des éléments valorisables.

Le procédé, dans lequel on soumet les piles usagées à un traitement mécanique, à un tri magnétique et à une flottation, est caractérisé en ce qu'on soumet les boues minérales denses issues de la flottation à une lixiviation par l'acide sulfurique, on ajuste le pH de la solution obtenue après lixiviation à une valeur comprise entre 2,5 et 4 pour précipiter et séparer le sulfate et l'oxyde de mercure, on réacidifie par addition d'acide sulfurique la solution obtenue après élimination des composés du mercure, puis on la soumet à une électrolyse au cours de laquelle le zinc se dépose sur la cathode et l'oxyde de manganèse se forme à l'anode.

EP 0 620 607 A1

La présente invention concerne un procédé de traitement électrolytique de piles usagées permettant la récupération des éléments valorisables.

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure. Dans les déchets urbains, les piles et batteries électriques sont reconnues comme sources de produits toxiques nécessitant un traitement particulier. Différentes solutions ont déjà été proposées. Ainsi, le traitement des batteries au plomb et au nickel-cadmium est effectué depuis longtemps et conduit au recyclage du plomb et du nickel réutilisable notamment dans les fonderies de seconde fusion.

Le traitement des piles est plus complexe, du fait que leur composition et leur forme sont très variées. Plusieurs procédés ont été proposés. EP-A-409792 décrit un procédé de production simultanée de dioxyde de manganèse et de zinc par électrolyse de la solution obtenue en traitant par un solvant acide contenant de l'acide tétra fluoroborique, des composés tels que des oxydes de manganèse ou de zinc, des halogénures de zinc ou du zinc métallique, ce procédé pouvant être appliqué au traitement de piles usagées ayant subi une calcination à 550°C en atmosphère inerte. JP-60096734 décrit un procédé de traitement pour la récupération d'éléments valorisables à partir de piles usagées, dans lequel les piles sont d'abord broyées, puis chauffées à 500°C et ensuite soumises à un traitement chloroammoniacal, puis calcinées. Ces procédés nécessitent toutefois une étape de calcination qui rend les opérations longues et coûteuses.

La présente invention a pour but de fournir un procédé permettant la récupération d'éléments valorisables à partir de piles usagées, ne nécessitant pas de calcination et applicable à un mélange non trié de piles ayant des compositions différentes.

Le procédé de traitement de piles usagées de la présente invention est un procédé dans lequel on soumet les piles usagées à un traitement mécanique en vue de disloquer les enveloppes des piles, puis à un tri magnétique en vue de séparer les métaux ferreux, la fraction débarrassée des métaux ferreux étant ensuite soumise à une flottation en vue d'éliminer les inertes, et il est caractérisé en ce que :

- on soumet les boues minérales denses obtenues après la flottation à une lixiviation par l'acide sulfurique ;
- on ajuste le pH de la solution obtenue après lixiviation à une valeur comprise entre 2,5 et 4 pour précipiter le sulfate et l'oxyde de mercure et l'on sépare le précipité obtenu ;
- on réacidifie par addition d'acide sulfurique la solution obtenue après élimination des composés du mercure, puis on la soumet à une électrolyse au cours de laquelle le zinc se dépose sur la cathode et l'oxyde de manganèse se forme à l'anode.

De préférence, la cathode est une cathode en

aluminium et l'anode est choisie parmi les anodes de plomb allié, les anodes de graphite et les anodes de titane anodisé.

Dans la suite du texte, l'électrolyse permettant le dépôt simultané de zinc et d'oxyde de manganèse sera désignée par électrolyse principale.

La taille des modules de piles les plus courantes varie entre 70 mm et 5 mm en hauteur et entre 30 mm et 5 mm en diamètre. Afin d'optimiser l'opération de broyage, un dispositif de calibration en continu est avantageusement placé en amont.

Le broyage peut être effectué dans un broyeur à disques dentés, de préférence à froid sous un courant d'air sec. Il provoque la dislocation de l'enveloppe métallique des piles et la réduction des tôles ferreuses à des tailles compatibles avec les opérations ultérieures.

La charge obtenue après broyage est lavée à l'eau et les résidus solides sont soumis à un tri magnétique. Un second broyage, effectué sur les résidus solides issus du tri magnétique permet une réduction plus fine de ces résidus, ce qui présente un avantage dans la mesure où la granulométrie de la charge conditionne l'efficacité et la durée de la lixiviation et de la flottation.

Les boues débarrassées des matières ferreuses sont soumises à une flottation. Elle permet la séparation des inertes qui sont des composés à base de noir de carbone, des perfluoroalkylsulfonates, des plastiques et du papier.

Les boues minérales denses obtenues après flottation renferment les oxydes et métaux non-ferreux alors que la solution se trouve enrichie en électrolyte, principalement sous forme de potasse, de chlorure de zinc et d'ammonium.

La lixiviation par l'acide sulfurique des boues minérales denses conduit à la mise en solution des composants des électrodes des piles broyées. La réaction est assez exothermique et maintient une température adaptée au processus réactionnel.

Le mercure est éliminé par précipitation sélective. Pour obtenir la précipitation d'oxydes et du sulfate de mercure, le pH est ajusté à une valeur entre 2,5 et 4, par exemple par addition de potasse.

L'électrolyse principale est avantageusement effectuée à une température inférieure à 100°C. De préférence, la température est comprise entre 20°C et 95°C. Le bain de l'électrolyse principale est constitué essentiellement par la solution obtenue après flottation et élimination des composés de mercure, qui contient du sulfate de zinc, du sulfate de manganèse, de l'acide sulfurique. La teneur en sulfate de manganèse du bain est ajustée entre 80 et 320 g/l, la teneur en sulfate de zinc entre 60 et 400 g/l et la teneur en acide sulfurique est ajustée entre 25 et 40 g/l. Les densités anodiques varient entre 0,7 A/dm² et 2,8 A/dm² et les densités de courant cathodique varient entre 0,5 A/dm² et 5 A/dm². Le dégagement de gaz ac-

compagnant les réactions principales aux électrodes et l'évaporation peuvent être minimisées par flottation d'une fine couche de paraffine ou d'huile au-dessus du bain.

Lors de l'électrolyse principale, le zinc est obtenu sous forme de dépôt sur la cathode ; l'oxyde de manganèse est obtenu sous forme de dépôt sur l'anode ou sous forme de poudre tombant au fond de la cellule d'électrolyse, suivant la température du bain.

Dans un mode de mise en oeuvre particulier du procédé de l'invention, il est avantageux d'ajouter un agent réducteur au bain d'électrolyse. Cet agent réducteur permet d'éviter ou de limiter la formation d'oxydes de manganèse du type cryptomélane ou phyllomanganate, et par conséquent de favoriser l'obtention d'oxyde de manganèse au degré d'oxydation le plus faible. L'agent réducteur peut être choisi parmi l'acide borique, l'acide formique et le formaldéhyde.

Lorsque l'électrolyse principale est effectuée après addition d'un agent réducteur au bain d'électrolyse, le procédé de l'invention permet d'obtenir du manganèse sous forme métallique. A cet effet, l'on traite par l'acide sulfurique l'oxyde de manganèse obtenu à l'anode après l'électrolyse principale, l'on ajoute éventuellement à la solution de sulfates obtenue un additif améliorant le rendement cathodique tel que le pyrogallol, l'acide formique, le formaldéhyde, l'alcool cyanamillique ou l'acide fumarique, et l'on soumet la solution obtenue à une seconde électrolyse, au cours de laquelle le manganèse métal se dépose sur la cathode, alors que l'oxyde de manganèse se dépose faiblement sur l'anode. Le matériau utilisé pour la cathode est la stellite, et le matériau utilisé pour l'anode est choisi parmi le plomb, le graphite ou le titane anodisé.

Pour la seconde électrolyse, la teneur en sulfate de manganèse du bain est ajustée entre 40 et 100 g/l. Le bain contient en outre de 10 à 90 g/l de sulfate d'ammonium ou de potassium, et éventuellement du chlorure de potassium, additionné de l'additif précité améliorant le rendement faradique. Le pH du bain est maintenu à une valeur entre 5 et 6,5. La densité de courant varie entre 4 mA/cm² et 60 mA/cm². Suivant la concentration en sulfate du bain, la température est fixée à une valeur entre 20°C et 60°C.

Cette seconde électrolyse peut être effectuée dans une cellule à diaphragme.

Lorsque la solution soumise à l'électrolyse principale ne contient pas de zinc, l'addition à cette solution d'un agent réducteur tel que par exemple l'acide borique, l'acide formique ou le formaldéhyde, permet d'obtenir immédiatement un dépôt de manganèse métallique sur la cathode, sans que la seconde électrolyse soit nécessaire.

A la fin de l'électrolyse principale, le bain d'électrolyse restant est riche en acide sulfurique et il peut être réutilisé avantageusement comme solution acide pour l'étape de lixiviation. Ce recyclage du bain de

l'électrolyse principale d'une part permet d'éviter le retraitement ou le rejet de volumes importants d'effluents acides, et d'autre part rend le procédé plus économique.

Suivant la nature des piles traitées, le mélange peut contenir des métaux tels que le cuivre, le nickel ou le cadmium, à des concentrations variables.

Lorsque le mélange de piles contient du cuivre, celui-ci peut être récupéré par cémentation de la solution obtenue après la lixiviation.

Lorsque le mélange de piles contient du nickel et/ou du cadmium, le nickel et/ou le cadmium peuvent être extraits de la solution obtenue après l'électrolyse principale, par une électrolyse sélective. Lorsque la teneur en nickel et/ou en cadmium de la solution à traiter est inférieure à 40 g/l, l'électrolyse sélective est effectuée en circulation sur une boucle dérivée après l'électrolyse principale. Si la teneur en nickel et/ou en cadmium de la solution à traiter est supérieure à 40 g/l, l'électrolyse sélective est effectuée en statique.

Pour l'électrolyse sélective, le potentiel est maintenu entre 1,5 V et 5 V, le pH est fixé à une valeur allant de 4 à 5,5, la température du bain est maintenue de préférence entre 25 et 50°C. La cathode est avantageusement en tôle de fer et l'anode en plomb allié.

Le procédé de la présente invention est illustré par les exemples suivants qui ne sauraient limiter l'invention.

EXEMPLE 1

Un mélange de piles ayant la composition suivante

35	- masse cathodique	72,8 g (oxydes de Mn, carbone, KOH)
	- masse anodique	28,8 g (Zn, KOH, Hg, oxyde de Zn)
	- acier	21,9 g
40	- papier + plastique	7,8 g
	- tige contact anodique	0,6 g

a été broyé dans un broyeur à disques dentés, à froid sous courant d'air sec, pendant 1 heure. La masse résultante a été soumise à un tri magnétique à l'aide d'un séparateur magnétique classique. La fraction débarrassée des métaux ferreux a été soumise à une flottation à température ambiante, sous agitation pneumatique. La partie dense a été soumise à une lixiviation par l'acide sulfurique à 150 g/l à température ambiante sous agitation mécanique pendant 2 heures. Le pH de la solution a été ajusté à 3,75 et un précipité d'oxyde de mercure s'est formé. Le pH de la solution obtenue après filtration a été ajusté à 2 par addition d'acide sulfurique. La solution a ensuite été soumise à l'électrolyse principale dans les conditions suivantes :

- MnSO₄ = 110 g/l
- ZnSO₄ = 140 g/l

- T = 80°C
- I anodique = 1,2 A/dm² (anode en plomb anti-monié)
- I cathodique = 2,4 A/dm² (cathode en aluminium)
- Rendement faradique en MnO₂ : 68%
- Rendement faradique en zinc : 80 %

L'analyse par diffraction X du dépôt anodique confirme l'indexation selon ϵ MnO₂ (ASTM N.30-0820).

EXEMPLE 2

Un lot de piles identique à celui de l'exemple 1 a été traité de la même manière que dans l'exemple 1 jusqu'à l'élimination du précipité d'oxyde de mercure. Ensuite, le pH de la solution a été ajusté à une valeur de 2,5, puis on a ajouté de l'acide formique. La solution a ensuite été soumise à l'électrolyse principale dans les conditions suivantes :

- MnSO₄ = 110 g/l
- ZnSO₄ = 140 g/l
- T = 80°C
- I anodique = 1,2 A/dm² (anode en plomb anti-monié)
- I cathodique = 2,4 A/dm² (cathode en aluminium)
- Rendement faradique en MnO₂ : 25%
- Rendement faradique en zinc : 89 %.

L'oxyde de manganèse formé lors de l'électrolyse principale a été redissous par l'acide sulfurique. A la solution de sulfate de manganèse ainsi obtenue, on a ajouté du sulfate de potassium et du pyrogallol. Le pH de la solution a été maintenu à 5,8. La composition du bain était la suivante : 50 g/l de sulfate de manganèse, 80 g/l de sulfate de potassium, 5 g/l de chlorure d'ammonium et 0,5 g/l de pyrogallol. La conductivité du bain était de 52 mS à 18°C et la densité de courant de 38 mA/cm². Un dépôt de manganèse métallique s'est formé sur la cathode.

Revendications

1. Procédé de traitement de piles électriques usagées en vue de la récupération des éléments valorisables, dans lequel on soumet les piles usagées à un traitement mécanique en vue de disloquer les enveloppes des piles, puis à un tri magnétique en vue de séparer les métaux ferreux, la fraction débarrassée des métaux ferreux étant ensuite soumise à une flottation en vue d'éliminer les inertes, caractérisé en ce que :
 - on soumet les boues minérales denses obtenues après la flottation à une lixiviation par l'acide sulfurique ;
 - on ajuste le pH de la solution obtenue après lixiviation à une valeur comprise entre 2,5 et

4 pour précipiter le sulfate et l'oxyde de mercure et l'on sépare le précipité obtenu;

- on réacidifie par addition d'acide sulfurique la solution obtenue après élimination des composés du mercure, puis on la soumet à une électrolyse dite principale au cours de laquelle le zinc se dépose sur la cathode et l'oxyde de manganèse se forme à l'anode.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise pour l'électrolyse principale une cathode en aluminium.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise pour l'électrolyse principale, une anode en plomb allié, en graphite ou en titane anodisé.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de mise en oeuvre est inférieure à 100°C.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la température de mise en oeuvre est comprise entre 20°C et 95°C.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute au bain d'électrolyse un agent réducteur.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent réducteur est choisi parmi l'acide borique, l'acide formique et le formaldéhyde.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise pour la lixiviation la solution riche en acide obtenu à la fin de l'électrolyse principale.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet les piles à un broyage à froid sous courant d'air sec.
10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet à un second broyage, avant la flottation, la fraction débarrassée des métaux ferreux.
11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet la solution obtenue après lixiviation à une cémentation en vue d'extraire le cuivre, avant d'ajuster le pH pour l'extraction des composés de mercure.
12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet la solution obtenue après l'électrolyse principale à une électrolyse sélective en vue d'extraire le cadmium et/ou le nickel.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse sélective à un potentiel fixé entre 1,5 V et 5 V sous agitation pneumatique, à un pH entre 4 et 5,5, la température étant maintenue entre 25°C et 50°C. 5
14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on utilise une anode en plomb allié pour l'électrolyse sélective. 10
15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on utilise une cathode en tôle de fer pour l'électrolyse sélective.
16. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'électrolyse sélective est une électrolyse statique. 15
17. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'électrolyse sélective est une électrolyse en circulation sur une boucle dérivée. 20
18. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on traite par l'acide sulfurique l'oxyde de manganèse obtenu après l'électrolyse, l'on ajoute à la solution de sulfates obtenue du pyrogallol ou de l'acide formique et l'on soumet la solution obtenue à une seconde électrolyse dans une cellule à diaphragme. 25
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on utilise pour la seconde électrolyse une cathode de stellite et une anode en graphite, en plomb ou en titane. 30

35

40

45

50

55

5



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 0740

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
A,D	EP-A-0 409 792 (RECYTEC S.A.) 23 Janvier 1991 * revendications *	1-7	H01M6/52
A	GB-A-1 134 575 (UNION CARBIDE CANADA LIMITED) 27 Novembre 1968 * revendications *	1-5	
A	EP-A-0 150 081 (METALLGESELLSCHAFT AG) 31 Juillet 1985 * revendication 1 *	11	
A	GB-A-1 121 468 (THE ELECTRIC STORAGE BATTERY COMPANY) 31 Juillet 1968 * revendications *	12-17	
A	DATABASE WPI Week 8014, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-24439C & JP-A-55 024 924 (EBARA YUJIRAITO KK) 22 Février 1980 * abrégé *	12-17	
A	EP-A-0 268 319 (NUOVA SAMIM S.P.A.) 25 Mai 1988 * revendications *	18,19	
A	CH-A-676 169 (GFF) 14 Décembre 1990		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 Juin 1994	Examineur Wittblad, U
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 01.92 (P04C02)